I.

ÜBER EINIGE PHENOLÄTHER DER ZIMTSÄUREREIHE

II.

ÜBER VERBINDUNGEN MIT DER OPTISCH AKTIVEN AMYLGRUPPE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

SAMUEL WILD
AUS ST. GALLEN

BASEL
GENOSSENSCHAFTS-BUCHDRUCKEREI
1917

I.

ÜBER EINIGE PHENOLÄTHER DER ZIMTSÄUREREIHE

II.

ÜBER VERBINDUNGEN MIT DER OPTISCH AKTIVEN AMYLGRUPPE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

SAMUEL WILD
AUS ST. GALLEN

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

BASEL
GENOSSENSCHAFTS-BUCHDRUCKEREI
1917

Genehmigt von der mathemathisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 22. Juni 1916.

Fr. Fichter,
Dekan.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der chemischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. Rupe

meinen wärmsten Dank auszusprechen für das rege Interesse und die wertvollen Ratschläge, welche diese Arbeit in ihrem Verlaufe unterstützt haben.

Basel, Mai 1916.

Phenol- und p-Kresoläther von Bromstyrol, Zimtalkohol Hydrozimtalkohol

---

Einleitung

Durch Destillation von Anissäure

mit Baryt oder durch Erhitzen von Gaultheriaöl

dem Methylester der Salizylsäure, hatte Cahours im Jahre 1847 den ersten Phenoläther, das Anisol $C_6H_5OCH_3$ erhalten[1], das er später synthetisch aus Phenol, Kali und Methyljodid darstellte[2]. Bald folgte die Synthese des Aethyläthers, des Phenetols[3] $C_6H_5OC_2H_5$ aus Phenol, Kali und Aethyljodid. Heute werden beide Verbindungen durch Kochen von Diazoniumsalzen mit den entsprechenden Alkoholen dargestellt. Trotzdem die Zahl der bekannten Phenoläther eine grosse ist, fehlen die mit ungesättigten Gruppen fast vollständig in der Literatur.

Versuche in dieser Richtung waren besonders Erfolg versprechend als Vorarbeit zur Darstellung von ungesättigten, optisch aktiven Aethern in der Reihe der Phenole. Da in neuester Zeit in den Phenoläthern Grundstoffe zur Darstellung von verschiedenen künstlichen Riechstoffen gefunden wurden und Verbindungen des Phenols und Kresols in der pharmazeutischen Industrie als Heilmittel gegen die Erkrankungen der Atmungsorgane dargestellt werden, so sind neue Resultate auf diesem Gebiet auch von technischem Interesse.

Die chemische Fabrik Flora A.-G. in Dübendorf bei Zürich hatte sich schon einige Zeit mit der Verarbeitung von Phenoläthern auf Riechstoffe befasst und gab die Anregung, die Darstellung neuer Phenol- und Kresoläther zu versuchen.

Als einfachste Methode erscheint die Einwirkung von Phenolkalium auf ein Alkylhalogenid, wobei durch Austritt

[1] Ann. 41, 69.
[2] Ann. 78. 226.
[3] Ann. 78, 226.

von Halogenkalium der Phenol- und der Alkylrest zusammentreten zum Phenoläther:

$$C_6H_5OK + BrC_2H_5 = C_6H_5OC_2H_5 + KBr$$

Als ungesättigte Halogenverbindung verwendete ich zuerst das mir von der Fabrik Flora überlassene ω-Bromstyrol $C_6H_5CH = CHBr$. In der Technik wird durch Verseifung von Storax, der hauptsächlich aus Zimtsäurephenylpropylester und Zimtsäurezimtester besteht, ein Gemenge von Zimt- und Hydrozimtalkohol neben zimtsaurem Kalium erhalten. Durch Eintragen von Brom in eine erwärmte, wässerige Lösung von zimtsaurem Kalium erhält man ein Derivat der Zimtsäure, das ω-Bromstyrol $C_6H_5CH = CHBr$. Dieses bildet ein hellgelbes, dickflüssiges Oel, das in der Kälte kristallinisch erstarrt und bei + 7° schmilzt. Seines intensiv süsslichen, nach Hyazinthen riechenden Aromas wegen hat es besonders in Mischung mit andern Riechstoffen Verwendung gefunden.

Zur Darstellung der Phenol- bezw. der Kresoläther des Bromstyrols habe ich folgende Methode ausgearbeitet:

Allgemeine Vorschrift. Aequivalente Mengen von staubtrockenem Phenol(Kresol)kalium und Bromstyrol wurden in einem geschlossenen Kolben durch kräftiges Schütteln innig gemischt. Nach Zusatz von 0,2 bis 0,5 g Kupferbronce als Katalysator und Aufsetzen eines Luftkühlrohres wurde im Oelbad erwärmt, bis sich der Kolbeninhalt vollständig verflüssigt hatte. Nach kurzer Zeit begannen sich Kristalle von Kaliumbromid abzuscheiden. Das Reaktionsprodukt wurde noch warm in 20prozentige Natronlauge gegossen, um nicht in Reaktion getretenes Phenol zu eliminieren.

Das ausgeschiedene Oel wurde in Aether aufgenommen, getrocknet und nach dem Abdestillieren des Aethers unter vermindertem Druck destilliert. Als Vorlauf ging immer etwas unverändertes Bromstyrol über, im Kolben blieb ein dunkelgefärbtes Harz von unangenehmem Geruch

Der Zusatz von Kupferpulver als Katalysator zeigte sich als unbedingt erforderlich, ohne dasselbe fand nur eine sehr geringe oder gar keine Umsetzung statt. Bei vollkommen trockenen Gefässen und staubtrockenem Phenolkalium begann die Reaktion der Komponenten unter Erwärmung schon bei gewöhnlicher Temperatur und musste nur im Oelbad beendigt werden.

Phenol(Kresol)kalium. Um ein möglichst wasserfreies Produkt zu erhalten, änderte ich die gewöhnliche Vorschrift folgendermassen ab: 1 Mol. Kaliumhydroxyd wurde in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und mit 1 Mol. Phenol (Kresol) in einer Porzellanschale über freier Flamme bis zur

Sirupdicke eingedampft. Das Produkt wurde dann noch heiss in einen grossen Schwefelsäure-Exsiccator gebracht und dieser rasch evakuiert. Die letzten Reste von Wasser steigen als Blasen an die Oberfläche des dicken Breies und bewirken ausserdem, dass die sonst harte Masse beim Erkalten sehr porös bleibt, was das Zerkleinern bedeutend erleichtert. Nach dem Erkalten wird das Produkt in einer heissen Reibschale rasch pulverisiert und noch 4–6 Tage im Vac. Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen.

Ich habe neben Phenol nur p-Kresol angewendet, da o-Kresolkalium an der Luft sofort wasserhaltig wurde und bei der Umsetzung mit Bromstyrol z. B. nichts wie schwarze Harze und Schmieren ergab.

---

1. Phenylstyryläther

$C_6H_5O - CH = CH \cdot C_5H_5$

18,3 g Bromstyrol wurden mit 13,3 g Phenolkalium und Kupferbronce 10 Stunden im Oelbad auf 160° erwärmt, wobei die Temperatur mittelst Thermoregulators auf konstanter Höhe gehalten wurde. Das Reaktionsprodukt wurde nach der oben angegebenen allgemeinen Vorschrift weiter verarbeitet.

Der Phenylstyryläther bildet ein hellgelbes Oel vom Siedepunkt $171°/_{11}$, das auch nach längerem Stehen und in der Kälte nicht erstarrt. Die Ausbeute war gut und proportional der Zeit der Erwärmung, bei 60 Stunden beinahe theoretisch.

Analyse:

0,2100 g Substanz	0,6577 g CO_2	0,1227 g H_2O
Berechnet für $C_{14}H_{12}O$	Gefunden	
C = 85,31 %		85,22 %
H = 6,52 %		6,53 %

---

2. p-Kresolstryläther

$CH_3 \cdot C_6H_4O - CH = CH \cdot C_6H_5$

18,4 g Bromstyrol wurden unter Kupferzusatz mit 14,8 g p-Kresolkalium 10 Stunden auf 160° erwärmt.

Der Aether bildet ein hellgelbes, dickflüssiges Oel vom Siedepunkt $174°/_{10}$, das zunächst nicht fest wurde. Nach wochenlangem Stehen bei konstanter Temperatur hatten sich Kristalle gebildet, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den F. P. 63° zeigten. Harte, weisse Prismen, wenig löslich in kalten Lösungsmitteln.

Analyse:

0,2098 g Substanz	0,6592 g CO_2	0,1237 g H_2O
Berechnet für $C_{15}H_{14}O$		Gefunden
C = 85,78 %		85,70 %
H = 6,64 %		6,59 %

Darstellung von Zimt- und Hydrozimtbromid.

Ich erhielt von der Fabrik „Flora“ ein Gemisch von Zimt- und Hydrozimtalkohol, aus welchem sich ein grosser Teil des Zimtalkohols durch Ausfrieren und scharfes Abpressen gewinnen liess. Nach wiederholtem Umkristallisieren und Destillieren erhielt ich einen reinen Zimtalkohol vom Siedepunkt 129°/₁₀.

Trotzdem die Siedepunkte der beiden Alkohole 15° auseinander liegen, gelang es nicht, den Hydrozimtalkohol von den letzten Resten von Zimtalkohol zu trennen, da trotz sorgfältiger Fraktionierung immer etwas Zimtalkohol mit überging.

Durch einstündiges Kochen des Gemisches mit dem gleichen Volumen Ameisensäure[1] war es möglich, die beiden Alkohole zu trennen. Der Hydrozimtalkohol wurde dabei verestert und konnte mit Wasserdampf übergetrieben werden, während der Zimtalkohol als verharzte Masse im Kolben zurückblieb. Nach dem Verseifen erhielt ich einen reinen Hydrozimtalkohol vom Siedepunkt 114°/₁₀.

Bromid: 2 Mol. des betr. Alkohols wurden mit 1 Mol. Phosphortribromid in trockenem Benzol ½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nachdem von der entstandenen phosphorigen Säure abgegossen, wurde die Benzollösung mit verdünnter Sodalösung neutralisiert, mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Benzols das Bromid unter vermindertem Druck destilliert. Beide sind farblose, leichtbewegliche Flüssigkeiten, die die Augen stark angreifen.

Siedepunkt { Cinnamylbromid 130°/₁₀
Phenylpropylbromid 109°/₁₀.

---

3. Phenylcinnamyläther

$C_6H_5O — CH_2 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$

19,7 g Cinnamylbromid wurden mit 13,3 g Phenolkalium und Kupferbronce in einem Kolben innig gemischt. Sobald eine Stelle des Kolbens auf die Reaktionstemperatur von 150°

[1] D. R. P. 116091.

gebracht wurde, verflüssigte sich die Masse und geriet in lebhaftes Sieden; ein weiteres Erwärmen zeigte sich als unnötig.

Der Aether bildet ein strohgelbes, zähflüssiges Oel vom Siedepunkt 182° $_{11}$. Nach monatelangem Stehen bei konstanter Temperatur bildeten sich Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Ligroin den F. P. 42° zeigten; weisse kleine Nadeln, die äusserst leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln sind und angenehmen blütenartigen Geruch besitzen.

Analyse:

0,1910 g Substanz	0,5995 g CO_2	0,1124 g H_2O
Berechnet für $C_{15}H_{14}O$		Gefunden
C = 85,72 %		85,60 %
H = 6,69 %		6,58 %

---

4. p-Kresolcinnamyläther

$CH_3C_6H_4O - CH_2CH = CHC_6H_5$

Dieser Aether konnte nur in ganz geringer Menge als dickflüssiges, dunkelgelbes Oel vom Siedepunkt 198°/$_{11}$ erhalten werden, da schon bei der Darstellung und noch mehr bei der Destillation der grösste Teil desselben verharzte. Trotz verschiedenen Versuchen konnte keine feste Form des Körpers erhalten werden. Der ungenügenden Reinheit des schwer destillierbaren Oeles wegen sah ich von einer Analyse ab.

---

5. Phenyl-phenylpropyläther

$C_6H_5O - CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2C_6H_5$

19,9 g Phenylpropylbromid und 13,3 g Phenolkalium wurden kurze Zeit (1 Stunde) mit Kupferbronce auf 155° erwärmt, wobei die Reaktion sehr glatt verlief. Eine Destillation war nicht notwendig, da nach dem Verdampfen des Schwefeläthers das Oel sofort fest wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Ligroin erhielt ich weisse, asbestartig verfilzte Blättchen von F. P. 32°, sehr leicht löslich in allen org. Lösungsmitteln und von reinem Blütengeruch.

Analyse:

0,1991 g Substanz	0,6202 g CO_2	0,1332 g H_2O
Berechnet für $C_{15}H_{16}O$		Gefunden
C = 84,93 %		85,00 %
H = 7,50 %		7,49 %

6. p-Kresol-phenylpropyläther

$CH_3C_6H_4O — CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

19,9 gr Phenylpropylbromid und 14.8 p-Kresolkalium wurden unter Kupferzusatz eine halbe Stunde auf 155° erwärmt und nach der allgemeinen Methode verarbeitet.

Der Aether ging als dünnflüssiges, leichtdestillierbares Oel bei 190 °/₁₀ über. das im Kältegemisch bald erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus sehr wenig Ligroin erhielt ich nach längerem Stehen im Kältegemisch glänzende, weisse Kristalle von F. P. 12°. Die Analyse wurde von dem zweimal destillierten Oel gemacht, da die vollständige Reinigung des festen Körpers unmöglich war.

Analyse:

0,2344 g Substanz	0,7310 g CO_2	0,1679 g H_2O
Berechnet für $C_{16}H_{18}O$:		Gefunden
C = 85,00 %		85,05 %
H 7,90 %		8,01 %

Zusammenstellung der Resultate.

Phenol- und p-Kresoläther verschiedener Bromide lassen sich auf die angegebene Art und Weise verhältnismässig leicht darstellen, was vielleicht für die Darstellung von neuen Mitteln gegen die Tuberkulose von einigem Interesse sein könnte.

Haupterfordernis für gute Ausbeuten sind:

1. Absolut trockenes und nicht verharztes Phenol- bezw. p.-Kresolkalium.

2. Zusatz von Kupfer (am besten in Form von Kupferbronce) als Katalysator.

II.

Ueber Verbindungen mit der optisch aktiven Amylgruppe

Theoretischer Teil

Vorliegende Arbeit bildet einen kleinen Beitrag zu einer Reihe von Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und optischer Aktivität organischer Substanzen, die im hiesigen Laboratorium von Herrn Professor Rupe und seinen Schülern ausgeführt wurden. Als Studienmaterial dienten dabei die Ester des aktiven Amylalkohols, des Menthols, Verbindungen des Myhrtenols, der Kampferreihe und andere. Die Resultate dieser Forschungen sind niedergelegt in verschiedenen Publikationen in den Annalen der Chemie[1].

Es war nun wünschenswert, weiteres Material zur Fortsetzung dieser Untersuchungen zu gewinnen, da die natürlich vorkommenden und meist leicht zugänglichen optisch aktiven Körper fast alle schon zum Ausbau dieses Gebietes Verwendung gefunden hatten.

Nun besitzt ja die organische Chemie ein grosses Ausgangsmaterial für optisch aktive Verbindungen in den synthetisch dargestellten, optisch inaktiven Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoffatom. Es handelt sich also nur darum, diese racemischen Verbindungen in die optisch aktiven Komponenten zu spalten. Von den vielen gebräuchlichen Methoden ist die von Piccard und Kenyon angewendete wohl die eleganteste. Durch fraktionierte Kristallisation der Brucin- und Strychninsalze der Phtalestersäuren sekundärer Alkohole von der allgemeinen Formel $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$ gelang es ihnen, eine Reihe dieser Alkohole in reine Rechts- und Links-Form zu spalten.

Meine Aufgabe war nun, durch asymmetrische Synthese zu einem optisch aktiven Körper zu gelangen. Synthetisch dargestellte Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom zeigen bekanntlich nie optische Aktivität, da stets gleichmolekulare Mengen der rechtsdrehenden und linksdrehenden Komponente gebildet werden. Beteiligen sich an der Synthese intermediär optisch aktive Verbindungen, so ist, wie neuerdings gefunden wurde, die Bildung eines aktiven Körpers mög-

[1] Ann. 327, 157 369, 311 373,121 395, 87, 136 398, 372 402, 149 409, 327.

lich. Die Anregung zu solchen Versuchen, auf rein chemischem Wege die biologischen Vorgänge nachzuahmen, hat E. Fischer[1] durch die Hypothese gegeben, dass die Kohlensäure von den komplizierten optisch aktiven Substanzen des Chlorophyllkernes bezw. der assimilierenden Pflanzenzelle gebunden wird, und dass dann die Umwandlung in Zucker unter dem Einflusse der schon bestehenden Asymmetrie des Moleküls auch im asymmetrischem Sinne zustande kommt. Hiernach war zu erwarten, dass in Molekülen, welche einen leicht abspaltbaren asymmetrischen Rest enthalten, durch synthetische Erzeugung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms und durch spätere Entfernung des ursprünglichen optisch aktiven Teils ein neues aktives Molekül entstehen werde.

Als racemische Verbindungen wurden die sekundären Alkohole oder Carbinole von der allgemeinen Form $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$ gewählt, die mittelst der Grignardschen Reaktion verhältnismässig leicht darstellbar sind und in ihrer aktiven Form als Material für weitgehende Untersuchungen Verwendung gefunden hätten. Als optisch aktiver Körper kam der von Cohn[2] zuerst dargestellte und von Lenzinger[3] viel verwendete Acetessigsäurementhylester $CH_3COCH_2COOC_{10}H_{19}$ in Betracht. Bei Ersatz des einen Wasserstoffatoms der α Methylgruppe durch Natrium reagiert derselbe glatt mit Halogenderivaten, also auch mit den Halogenverbindungen der Carbinole. Durch Einführung der Gruppe $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ \end{matrix}$ in den Acetessigsäurementhylester entsteht ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom und das Produkt kann in Rechts- und Links-Form auftreten. Durch Verseifung hätte nach der Gleichung

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} - H \\ | \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} - H \\ | \end{matrix}$$

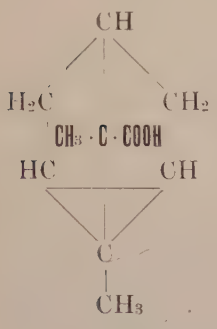
$$CH_3COCHCOOC_{10}H_{19} + H_2O \qquad CH_3COCH_2 + CO_2 + C_{10}H_{19}OH$$

ein optisch aktives Keton entstehen können. Die optische Untersuchung ergab aber, dass das entstandene Keton nicht aktiv war. Da die Verseifung des Menthylesters nur durch langes Kochen mit concentriertem Alkali bei sehr schlechter Ausbeute durchführbar ist, lag die Vermutung nahe, dass das Keton durch die anhaltende Einwirkung der Lauge racemisiert worden war. Nach vielen erfolglosen Versuchen musste deshalb die weitere Bearbeitung aufgegeben werden.

---

[1] Ber. 27. 3230.
[2] Ber. 33. 731.
[3] Diss. Basel 1913.

Nebenbei versuchte ich auch Carbinole mit Kampfersäure zu verestern, erhielt aber immer nur die beiden Ausgangskörper oder ihre Derivate zurück.



In der Teresantalsäure, einer leicht, rein und in schönen Kristallen erhältlichen Säure aus dem Sandelholzöl, fand sich nun eine Säure, die, mit den Carbinolen verestert, vielleicht eine Trennung in die aktiven Componenten gestatten würde. Es zeigte sich auch, dass eine Verseifung, wenn auch bei schlechter Ausbeute, möglich ist. Der aber inzwischen ausgebrochene europäische Krieg verhinderte den weitern Bezug der Teresantalsäure (Heine & Co.), so dass auch diese Untersuchung leider aufgegeben werden musste.

Da für die optischen Untersuchungen aber aktive Ketone, als bis anhin noch nicht beschriebene Körperklassen, besonderes Interesse haben, schlug ich einen andern Weg ein. Es musste möglich sein, in den Acetessigsäureäthylester eine optisch aktive Gruppe einzuführen und dem Ester von der Form $CH_3COCH\begin{smallmatrix}/\\\backslash\end{smallmatrix}^{R}_{COOC_2H_5}$ durch Verseifen in ein aktives Keton von der Form CH_3COCH_2R zu verwandeln.

Herr Prof. Rupe stellte mir dafür den noch vorhandenen aktiven Amylalkohol zur Verfügung. Dieser wurde früher von der Firma Kahlbaum nach der Methode von Marckwald[1] dargestellt, ist jetzt aber im Handel nicht mehr erhältlich.

Nach Ueberführen in sein Bromid kondensierte er sich leicht mit Natrium-Acetessigester, der durch Verseifung das optisch aktive Amylaceton lieferte.

$$\underset{\cdot}{CH_3COCHCOOC_2H_5}\overset{Na}{} + C_5H_{11}Br = \underset{\cdot}{CH_3COCHCOOC_2H_5}\overset{C_5H_{11}}{} + NaBr$$

$$\underset{\cdot}{CH_3COCHCOOC_2H_5}\overset{CH_3CHCH_2CH_3}{\underset{CH_2}{\cdot}} + H_2O = \underset{\cdot}{CH_3COCH_2}\overset{CH_3CHCH_2CH_3}{\underset{CH_2}{\cdot}} + CO_2 + C_2H_5OH$$

Das so erhaltene Keton kondensierte sich leicht mit Aldehyden wie Benzaldehyd zu Benzylidenverbindungen, mit Säureestern zu β Diketonen. Von der ersten Gruppe stellte ich das Benzalamylaceton $C_6H_5CH = CHCOCH_2 \cdot C_5H_{11}$ und das Anisalamylaceton $CH_3OC_6H_5CH = CHCOCH_2 \cdot C_5H_{11}$ dar, beides gut kristallisierende Körper.

[1] Ber. 35. 1601; Ber. 34, 490.

Die β Diketone $COOC_2H_5$

Oxalamylaceton $CO \cdot CH_2COCH_2 \cdot C_5H_{11}$
Acetylamylaceton $CH_3CO \cdot CH_2COCH_2 \cdot C_5H_{11}$
Benzoylamylaceton $C_6H_5CO \cdot CH_2COCH_2 \cdot C_5H_{11}$ sind Oele, was nicht zu erwarten war, da die entsprechenden Diketone aus Säureestern und Aceton fest sind. Wahrscheinlich ist dieser Umstand dem Einfluss der langen aliphatischen Amylgruppe zuzuschreiben.

Der Kostbarkeit des aktiven Amylalkohols wegen wurden alle Versuche zunächst mit Derivaten des gewöhnlichen Amylalkohols ausgeführt, besonders da auch die Verbindungen des inaktiven Amylacetons bis jetzt noch nicht beschrieben worden sind. Erwähnenswert ist der Schmelzpunktunterschied der beiden Formen aktiv und inaktiv bei den Benzylidenverbindungen. Er beträgt beim Benzalamylaceton 35°, beim Anisalamylaceton 38°. Für alle andern Derivate sind die Siedepunkte der aktiven und der inaktiven Form dieselben.

Constitution: Die von mir angewendeten Synthesen waren im allgemeinen schon bekannte Reaktionen, die zu schon längst aufgeklärten Körperklassen führten. Einzig bei den Benzylidenverbindungen des Amylacetons und bei den β Diketonen war Isomerie möglich, doch konnte auch hier keine Unsicherheit in der Constitution herrschen.

1. *Benzylidenverbindungen:* Es sind hier zwei Reaktionsvorgänge möglich

$$C_6H_5COH + CH_3COCH_2C_5H_{11} \quad C_6H_5CH : CHCOCH_2C_5H_{11} + H_2O$$

und

$$C_6H_5COH + CH_3COCH_2C_5H_{11} = C_6H_5CH : \overset{\displaystyle C_5H_{11}}{\overset{|}{C}}COCH_3 + H_2O$$

Harries und H. Müller bewiesen in ihren ausführlichen Arbeiten über Benzylidenverbindungen[1], dass bei Anwendung von Alkali die Reaktion immer nach der ersten Gleichung erfolgt. Dient Säure (z. B. Einleiten von gasförmiger HCl) als wasserabspaltendes Mittel, so erhält man Produkte, wie sie die zweite Gleichung darstellt.

Gestützt auf diese Tatsache hat also das Benzalamylaceton z. B. folgende Constitution: $C_6H_5CH : CHCOCH_2 \cdot C_5H_{11}$.

2. β *Diketone:* Hier sind ebenfalls zwei Reaktionsvorgänge möglich nach den Gleichungen

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COCH_2 \cdot C_5H_{11} = CH_3COCH_2COCH_2 \cdot C_5H_{11} + C_2H_5OH$$

und

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COCH_2 \cdot C_5H_{11} \quad CH_3COCHCOCH_3 + C_2H_5OH$$

$\overset{\displaystyle C_5H_{11}}{\overset{|}{}}$

[1] Ber. 35. 966 (1902).

Claisen und Ehrhard zeigten[1], dass bei der Reaktion von aliphatischen Ketonen von der Formel $R \cdot CH_2COCH_3$ (wo also einerseits eine Methyl- und anderseits eine Methylengruppe mit dem Carbonyl verbunden ist) mit Säureestern, der Säurerest immer in die Methyl- und nicht in die Methylengruppe tritt. Produkte, wie sie die zweite Gleichung darstellt, sind nur schwer und auf Umwegen erhältlich.

Aus diesem Grunde erhält das Acetylamylaceton folgende Constitution: $CH_3COCH_2COCH_2 \cdot C_5H_{11}$.

Die **Polarisation** der dargestellten Verbindungen wurde bei 20° in einem Halbschattenapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld ausgeführt, ohne Lösungsmittel im 5 cm Rohr, gelöste Substanzen im 10 cm Rohr. Die Ablesung erfolgte auf 0,01° und wurde immer mehrere Male wiederholt. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe, von welcher mit einem Monochromator von Schmidt und Haensch folgende vier Stellen aus dem kontinuierlichen Spektrum herausgeblendet wurden:

Rot	$\lambda = 656{,}3$	Gelb	$= 589{,}3$
Grün	$\lambda = 546{,}3$	Blau	$= 486{,}1$

Das spezifische Gewicht der flüssigen Körper und der Lösungen wurde mit Hilfe des Sprengel-Ostwaldschen Pyknometers bestimmt. Der auf 20° gehaltene Thermostat regulierte automatisch die Temperatur auf $\pm 0{,}01°$ genau.

Aus dem auf der Skala des Polarisationsapparates abgelesenen Wert der Drehung α^{20} wurde die spezifische Drehung berechnet nach der Formel

$$[\alpha]^{20} = \frac{\alpha^{20} \cdot 100}{p \cdot d \cdot l},$$

wo p = % der Lösung, = d Dichte bei 20°, und l die Länge der Röhre bedeutet.

Die Berechnung der „charakteristischen Wellenlänge“[2], die für die Beurteilung der Dispersionskurven in neuester Zeit von grosser Bedeutung geworden ist, erfolgt durch Einsetzen der bei den verschiedenen Lichtarten erhaltenen Werte der spezifischen Rotationsdispersion in die von A. Hagenbach[3] berechnete Formel

$$\upsilon_a^2 = \left(\upsilon_C^2 - \upsilon_D^2\right) \frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C - [\alpha]_E}{[\alpha]_C - [\alpha]_D} + \upsilon_E^2, \text{ wobei}$$

$$\lambda_a^2 = \frac{1}{\upsilon^2{}_a}, \text{ also } \lambda_a = \frac{1}{\upsilon_a}.$$

[1] Ber. 22. 1009 (1889).
[2] Rupe, Ann. 409, 337.
[3] Zeitschrift phys. Chemie 89, 582.

Für $(\nu_C^2 - \nu_D^2)$ und ν_E^2 die Werte eingesetzt, lautet die Formel

$$\nu_a^2 = 0{,}5530 \cdot \frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C - [\alpha]_E}{[\alpha]_C - [\alpha]_D} + 3{,}3518$$

Die graphische Bestimmung der charakteristischen Wellenlänge gestattet die Vorausbestimmung des durch Rechnung zu erhaltenden Wertes. Man trägt in einem Koordinatensystem als Abszissen die Wellenlängen der benutzten Lichtarten in $\mu\mu$ auf die Ordinate die entsprechenden Werte der spezifischen Rotationsdispersion auf und erhält mehr oder weniger steile Kurven, je nach dem λ_a mehr gegen Rot oder gegen Blau liegt. Der Punkt der Rotationsdispersionskurve mit der Ordinate $([\alpha]_F - [\alpha]_C)$, also der Differenz der spezifischen Drehungen bei blauem und bei rotem Licht, besitzt mit annähernder Genauigkeit als Abszisse den Wert der charakteristischen Wellenlänge der betreffenden Substanz. Die graphische Bestimmung gestattet also die Kontrolle der durch Berechnung gefundenen Zahl.

Optisches.

Zum erstenmal wurde der Acetessigsäurementhylester auch in Substanz untersucht. Trotzdem sein Schmelzpunkt bei 36° liegt, bleibt er bei Zimmertemperatur längere Zeit flüssig, sodass seine Polarisation bei 20° leicht ausführbar ist. Die Drehung in Substanz und in

	Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$	λ_a	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
Acetessigsäurementhylester $CH_3COCH_2COOC_{10}H_{19}$	ohne	69,21	678,9	1,93
	10 % Benzol	69,32	698,7	1,90
Amylacetessigsäurementhylester C_5H_{11} $CH_3COCHCOOC_{10}H_{19}$	ohne	− 40,48	698,8	1,88
Phenylmethylmethanacetessigsäurementhylester $C_6H_5 \diagdown C - H$ $CH_3 \diagup$ $CH_3COCHCOOC_{10}H_{19}$	10 % Benzol	− 108,16	635,2	2,11

Benzollösung ist beinahe dieselbe, in Substanz erhält man eine etwas steilere Kurve, indem der Wert für rotes Licht etwas unter, der für Blau etwas über dem der Benzollösung liegt.

Wird in den Acetessigsäurementhylester als zweite optisch aktive Gruppe der Amylrest eingeführt, dann wird die Drehung bedeutend herabgesetzt. Durch Kombination des linksdrehenden Acetessigsäurementhylesters mit dem linksdrehenden Amylcomplex nimmt also die Drehung nach Minus nicht etwa zu, sondern verschiebt sich stark gegen die Nullage hin, wobei allerdings zu bemerken ist, dass alle Amylderivate des Acetessigesters rechts drehen, so dass sich die Drehungen im Molekül entgegenwirken. Die Kurve des Amylacetessigsäurementhylesters verläuft ziemlich flacher als die des gewöhnlichen Acetessigsäurementhylesters; die charakteristische Wellenlänge $\lambda_\alpha = 698$ weicht etwas von der der Menthylester $\lambda_\alpha = 684$ ab.

Sehr interessant ist die auffallend hohe Drehung des Phenylmethylmethan-acetessigsäurementhylesters. Die charakteristische Wellenlänge liegt bei 635, die gegenüber dem Mittel der normalen Menthylester $\lambda_\alpha = 684$ um 50 $\mu\mu$ verschoben ist. Das Vorliegen einer Enolform ist vollständig ausgeschlossen, da der Ester in Alkohol gelöst auf Zusatz von Eisenchloridlösung keine Rotfärbung zeigt; auch beim Kochen tritt nur eine schwache Gelbfärbung auf. Eine „Häufung ungesättigter Reste“ kann also auch nicht in Betracht kommen. Dagegen ist es nicht ausgeschlossen, dass bei dem Phenylmethylmethan-acetessigsäurementhylester der gleiche Fall auftritt, wie er bei zwei andern Menthylestern:

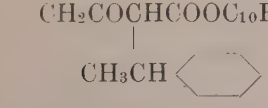
α Benzylzimtsäurementhylester $C_6H_5CH : \overset{\displaystyle CH_2C_6H_5}{\overset{|}{C}} \cdot COOC_{10}H_{19}$

und

Benzylidenbenzoylessigsäurementhylester $C_6H_5COC \cdot \overset{\displaystyle CHC_6H_5}{\overset{|}{C}}OOC_{10}H_{19}$

beobachtet wurde[1].

Das optisch stark drehende Menthol steht im Phenylmethylmethan-acetessigsäurementhylester mit dem stark optisch beeinflussenden Phenylrest in 1,5 Stellung, so dass hier eine direkte Einwirkung der Phenylgruppe auf den optisch aktiven Komplex, ja sogar eine Kollision möglich ist. Wir erhalten deshalb eine anormale Rotationsdispersion. Um völlige Klarheit in diese komplizierten Verhältnisse zu bringen, werden noch weitere Messungen bei ähnlichen Verbindungen nötig sein.



[1] Rupe, Ann. 395, 132.

Der von mir verwendete Amylalkohol zeigte eine Drehung von $\alpha_D^{20} = -4{,}62^0$ $[\alpha]_D^{20} = 5{,}70^0$. In bezug auf den von Markwald[1] dargestellten von $[\alpha]_D^{20} = -5{,}90^0$, der als 100prozentig angenommen werden kann, war das Produkt von Kahlbaum 96.6° prozentig. Erwähnenswert ist, dass alle von mir dargestellten Verbindungen mit der aktiven Amylgruppe nach rechts drehen, während der Amylalkohol selbst linksdrehend ist.

	Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$	λ_α	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
Amylacetessigester $CH_3COCHCOOC_2H_5$ (C$_5$H$_{11}$)	ohne	13,66	643,0	2,04
	10 % Benzol	14,11	592,3	2,28
Amylaceton CH_3COCH_2 (C$_5$H$_{11}$)	ohne	8,20	664,2	1,93
	10 % Benzol	7,34	581,9	2,32
	10 % Alkohol	8,09	609,8	2,18

Die stärkste Drehung der dargestellten Verbindungen zeigt der Amylacetessigester. Das ist theoretisch auch vollkommen richtig, da der asymmetrische Komplex zwischen zwei CO-Gruppen steht. Wird eine CO-Gruppe durch Verseifung abgespalten, dann geht die Drehung schon beträchtlich zurück. Aber auch beim Amylaceton macht sich die noch bleibende CO-Gruppe bemerkbar, indem der Amylalkohol selbst viel schwächer dreht. In Benzollösung steigt die Drehung des Esters, während das Keton in Benzol- und Alkohollösung schwächer dreht.

Im Verlauf der optischen Untersuchungen zeigte es sich, dass das Lösungsmittel einen stärkern Einfluss auf die Drehung ausübt, als bis jetzt in unserm Laboratorium bei den Derivaten der Menthylester, des Methylenkampfers und des Myhrtenols konstatiert wurde. Ein neuer Beweis, dass zur Charakterisierung einer optisch aktiven Substanz auch immer ihre Polarisation in Lösung durchgeführt werden sollte[2].

Weder der Amylacetessigester noch das Amylaceton zeigen eine Keto-Enol Umlagerung. Auch nach 96—270stündigem Stehen mit Piperidin war die Drehung noch die gleiche. Es sei daran erinnert, dass Lenzinger in seiner Arbeit eine Anzahl höchst interessanter Umlagerungen der Keto- zur Enolform bei Acetessigsäure-Menthylestern direkt optisch beobachten

[1] Ber. 34, 490.
[2] Rupe. Transactions of the Faraday Society X. 1 (1914). Pickard und Kenyon, Trans. chem. soc. 99. 45 (1911).

konnte. Unter Piperidineinfluss vollzog sich diese Umlagerung in einigen Fällen mit grosser Geschwindigkeit. Es ergibt sich daraus, dass die von mir dargestellten Körper möglicherweise alle Enolformen sind.

	Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$	λ_α	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$
Acetylamylaceton	ohne	9,80	630,0	2,09
$CH_3COCH_2COCH_2 \cdot C_5H_{11}$	10 % Benzol	8,28	579,7	2,32
Benzoylamylaceton	ohne	9,41	620,0	2,16
$C_6H_5COCH_2COCH_2 \cdot C_5H_{11}$	10 % Benzol	6,87	580,0	2,35
	10 % Alkali	8,93	587,7	2,34

Charakteristisch für beide Diketone ist, dass ihre Drehung im Vergleich zu der des Amylacetons nur unbedeutend erhöht wird. Dagegen ist der Verlauf der Kurven steiler als beim Amylaceton, dessen charakteristische Wellenlänge bei 664 $\mu\mu$ liegt. Diese Beobachtung erklärt sich in dem stärker ungesättigten Charakter der beiden Diketone und zeigt, dass wir es hier mit optisch neuen, vom Monoketon unabhängigen Substanzen zu tun haben. In Benzollösung stimmen die charakteristischen Wellenlängen vollständig miteinander überein, beide Diketone bilden optisch entschieden eine Gruppe, sie gehören zusammen.

Das Benzoylamylaceton dreht in Substanz etwas stärker, in Benzol- und Alkalilösung schwächer als das Amylaceton. Die Gruppe C_6H_5CO, die sonst in der Nähe des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auf dieses einen grossen Einfluss ausübt, zeigt diesen hier nur in geringem Masse. Da eine „Häufung ungesättigter Reste“ [1] hier nicht in Betracht kommt, so ist diese Tatsache mit Sicherheit darauf zurückzuführen, dass der in das Amylaceton neu eingetretene Rest C_6H_5CO sich zu weit vom asymmetrischen Kohlenstoffatom befindet, um dieses noch bedeutend beeinflussen zu können.

Beim Acetylamylaceton ist die Kurve etwas weniger steil als beim Benzolderivat, die charakteristische Wellenlänge mehr nach Rot verschoben. Die schon öfters von H. Rupe hervorgehobene Regel, dass in einer gewissen Entfernung vom asymmetrischen Kohlenstoffatom der Ersatz von C_6H_5- durch CH_3 keinen merklichen Einfluss auf die Drehung ausübt, findet bei den Diketonen wieder ihre volle Bestätigung.

[1] Rupe, Ann. 369; 398, 356.

Nach achttägigem Stehen der Lösungen der Diketone mit Piperidin zeigte sich die Drehung noch konstant, also keine Umlagerung.

Wiederum eine Gruppe für sich bilden die beiden Benzylidenverbindungen: Benzalamylaceton und Anisalamylaceton. Wie vorauszusehen war, ist der Verlauf der Kurven der beiden

	Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$	λ_a	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$
Benzalamylaceton $C_6H_5CH:CHCOCH_2 \cdot C_5H_{11}$	10 % Benzol	10,77	547,9	2.54
Anisalamylaceton $CH_3OC_6H_4CH:CHCOCH_2 \cdot C_5H_{11}$	10 % Benzol	8.62	547.7	2.79

Körper gleich, die charakteristischen Wellenlängen stimmen merkwürdig genau überein. Entsprechend ihrem sehr viel ungesättigtern Charakter sind ihre Kurven steiler als bei den andern Derivaten des Amylacetons. Auch ist die Drehung wesentlich stärker als beim Amylaceton in Benzollösung, da sich der bedeutende Einfluss der Doppelbindung und der Konjugation C_6H_5- und Doppelbindung geltend macht. Weshalb das Anisalamylaceton eine schwächere Drehung als das Benzalderivat zeigt, ist nicht recht erklärlich.

Diese erste Untersuchung von optisch aktiven Ketonen und Diketonen bietet noch viel Unklares, zeigt aber, dass weitere Untersuchungen interessante Resultate ergeben werden. Da dieses Gebiet in nächster Zeit im Basler Laboratorium eingehend bearbeitet werden wird, so darf mit Sicherheit angenommen werden, dass die noch unbeantworteten Fragen ihre Lösung finden.

Experimenteller Teil

I. Phenylmethylketon

Phenylmethylcarbinol $C_6H_5 \diagdown \atop C\,H_3 \diagup \!\!> C \diagup\!\!\diagdown \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$

In einem mit Rührwerk, Kühler und Einleitungsröhre versehenen Dreihalskolben wurden 24 g Magnesiumspäne mit 400 ccm absolutem Aether übergossen. Nach Zufügen von ein paar Körnchen Jod wurde aus einer Bombe trockenes Methylbromid eingeleitet. Sobald eine Trübung des Aethers den Eintritt der Reaktion anzeigte, wurde der Kolben in eine Kältemischung gestellt. Rasches Tourbinieren und gute Kühlung gestatteten ein sehr rasches Einleiten des Methylbromids. Nach 7 Stunden war das Mg. vollständig verschwunden; zur Umwandlung waren 130 g CH_3Br notwendig (theoretisch 95 g).

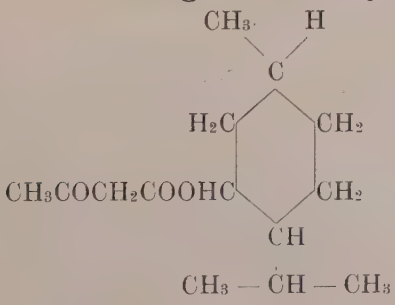
Zu dem Methylmagnesiumbromid wurden 106 g Benzaldehyd zugetropft und der Kolbeninhalt 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das gebildete Grignardsche Salz wurde mit Eis und koncentrierter Ammoniumchloridlösung zersetzt, das entstandene Carbinol in Aether aufgenommen, mit geglühtem $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert.

Dickflüssiges, farbloses Oel vom Siedepunkt 91—92°/$_{10}$.

Bromid: Zu 10 g (3 Mol.) Carbinol wurden unter Wasserkühlung 16 g (2 Mol.) Phosphortribromid zugetropft, das Reaktionsprodukt ½ Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt und dann in Eiswasser gegossen, das Bromid ausgeäthert, mit Natriumbicarbonatlösung neutralisiert, getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert.

Leichtbewegliche farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 85°/$_{11}$. die auf Augen und Nase äusserst heftig reizend wirkt.

Acetessigsäurementhylester.



Diesen Ester stellte ich mir in grössern Mengen nach der von Lenzinger[1] ausgearbeiteten Methode dar: 13 g Acetessigester wurden mit 17 g Menthol 4 Stunden im Oelbad auf 140 bis 150° erwärmt und das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck destilliert. Bei der Redestillation erhielt ich den Ester als farbloses Oel vom Siedepunkt 149° $_{16}$, das im Eiswasser sofort erstarrt, bei Zimmertemperatur aber lange flüssig bleibt. Siedepunkt mit kontroll. Thermometer 149.3—149.5° bei 10¼ mm Druck.

Polarisation: Da bis jetzt nur die Drehung für die D-Linie bekannt war, wurde die Polarisation für alle vier Lichtarten bestimmt.

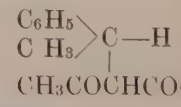
Ohne Lösungsmittel

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$[\alpha]F - [\alpha]C$	λ_a
5 cm Rohr	a^{20}	−27,09	−34,14	−40,44	−52,46			
p = 100 %	$[\alpha]^{20}$	54,92	−69,21	−81,98	106,35	1,93	51,43	678,9
$d\,\frac{20}{4} = 0{,}9866$	[M]	−131,79	−166,09	−196,77	−255,23			

10 % Benzollösung

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$[\alpha]F - [\alpha]C$	λ_a
10 cm Rohr	a^{20}	−4,95	−6,16	−7,30	−9,40			
p = 10 %	$[\alpha]^{20}$	55,71	−69,32	82,15	−105,78	1,90	50,07	698,7
$d\,\frac{20}{4} = 0{,}8886$	[M]	−133,69	−166,38	197,18	253,89			

Phenylmethylmethanacetessigsäurementhylester



In einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Rundkolben wurden 2,3 g Natrium in 35 ccm absolutem Alkohol gelöst, abgekühlt und 24 g Acetessigsäurementhylester zugetropft. Zu der gelben Lösung liess ich 18,5 g Phenylmethylbrom-methan in kleinen Portionen zufliessen. Die sofort eintretende Abscheidung von NaBr wurde durch 2stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt. (Neutrale

[1] Lenzinger, Diss. Basel 1913.

Reaktion gegen Curcumapapier.) Am absteigenden Kühler wurde der grösste Teil des Alkohols abdestilliert und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Ester mit Aether aufgenommen, getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert:

Bad	Dampf	Druck	
90—170°	80—160°	11	3 ccm
170—225°	160—200°	11	2 ccm
Luftbad			
220—240°	212—220°	11	Menthylester, 23 ccm
240—280°	220—255°	11	wenig, dickes gelbes Oel

Bei nochmaliger Destillation ging der Ester sehr konstant bei $217°_{/11}$ über als farbloses, dickflüssiges Oel, das bald vollständig erstarrte, indem sich zuerst zahlreiche Nester von sehr feinen Nadeln bildeten. Aus Alkohol umkristallisiert bildet der Ester eine dichtverfilzte Masse von kurzen, sehr dünnen weissen Nadeln mit schwachem Mentholgeruch und vom F. P. 98°.

Analyse:

0,1804 g Substanz 0,5081 g CO_2 0,1515 g H_2O

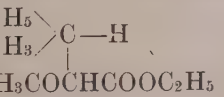
Berechnet für $C_{22}H_{32}O_3$	Gefunden
C = 76,76%	76,81%
H = 9,32%	9,39%

Polarisation:

10% Benzollösung.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$[\alpha]F - [\alpha]C$	$\lambda\alpha$
10 cm Rohr	α^{20}	−7,47	−9,59	−11,64	−15,76			
p = 10%	$[\alpha]^{20}$	−84,25	−108,16	−131,28	−177,75	2,11	93,50	635,2
$d_4^{20} = 0{,}8866$	[M]	−294,86	−378,57	−459,47	−622,13			

Phenylmethylmethanacetessigsäureäthylester



$CH_3COCHCOOC_2H_5$

Neben dem Menthylester wurde auch der Aethylester dargestellt, ein farbloses Oel vom Siedepunkt $154°_{/11}$. Wird auch in der Kälte nicht fest.

Verseifung des Phenylmethylmethanacetessigsäurementhylesters

zum

Phenylmethylmethanaceton

Nach vielen erfolglosen Versuchen mit verschiedenen Verseifungsmitteln zeigte es sich, dass nur konzentrierte alkoholische Kalilauge als Verseifungsmittel in Betracht kommen konnte, da alle andern nur wenig auf den Ester einwirken.

20 g Ester wurden mit 140 ccm einer 45prozentigen methylalkoholischen Kalilauge 8 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde der stark nach Menthol riechende Kolbeninhalt in das doppelte Volumen Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des getrockneten Aethers blieb ein mentholhaltiges Oel zurück, das unter vermindertem Druck destilliert wurde.

Bad	Dampf	Druck	
100—110°	102—105°	11	Menthol
120—135°	108—116°	11	lebhafte Destillation eines dünnen Oels
135—220°	116—195°	11	1 ccm
240°	217°	11	unveränderter Menthylester
Rückstand:			sehr wenig hellgelbes Harz

Die bei mehreren Verseifungen erhaltenen Fraktionen von 108 –120°/11 wurden zusammen nochmals destilliert, wobei ich ein hellgelbes, dünnflüssiges Oel erhielt, das in reinem Zustand einen eigentümlichen Geruch besitzt.

Um das Keton von den letzten Spuren von Menthol zu trennen, wurde dasselbe durch Schütteln mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung in die rasch fest werdende Bisulfitverbindung übergeführt. Durch anhaltendes Waschen mit trockenem Aether gelang es, das Menthol vollkommen zu entfernen. Die reine Bisulfitverbindung wurde mit Soda zersetzt, das Keton in Aether aufgenommen und destilliert. Siedepunkt 109—110°/11.

Analyse:

0,1806 g Substanz	0,5371 g CO_2	0,1356 g H_2O
Berechnet für $C_{11}H_{14}O$		Gefunden
C = 81,51 %		81,11 %
H = 8,61 %		8,48 %

Polarisation: Die optische Untersuchung ergab eine minimale Linksdrehung. Es war nun fraglich, ob die kleine Drehung nicht von letzten Spuren Menthol herrühren konnten. Auf jeden Fall stand fest, dass durch die Ueberführung in den Mentholester keine Spaltung des Racemates bewirkt worden war, oder der bei der Verseifung entstandene optisch aktive Körper ist durch die lange dauernde Wirkung der Kalilauge racemisiert worden.

Amylacetessigsäurementhylester

$$CH_3CHCH_2CH_3$$
$$\cdot$$
$$CH_2$$
$$|$$
$$CH_3 \cdot COCHCO \cdot OC_{10}H_{19}$$

Des optischen Interesses wegen stellte ich auch diesen Ester dar aus Natriumacetessigsäurementhylester und aktivem Amylbromid. Er bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel vom Siedepunkt 185°/10 mit schwachem Mentholgeruch, das auch im Kältegemisch nicht fest wird.

Polarisation:

Ohne Lösungsmittel

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$[\alpha]F - [\alpha]C$	$\lambda\alpha$
5 cm Rohr	α^{20}	- 15,75	- 19,68	- 23,17	- 29,66			
p = 100 %	$[\alpha]^{20}$	- 32,40	- 40,48	- 47,66	- 61,01	1,88	28,61	698,8
$d_4^{20} = 0{,}9723$	[M]	- 100,44	- 125,48	- 147,75	- 189,13			

Versuche mit Camphersäure.

Nach W. Königs[1] stellte ich *Camphersäureanhydrid* dar durch Kochen von 40 g Camphersäure mit 12,4 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines erbsengrossen Stückes Chlorzink. Nach 10 Minuten lässt man erkalten und wäscht die Kristalle mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser und trocknet im Trockenschrank.

[1]) Ber. 26, 817

1. *Phenyläthylcarbinol + Camphersäureanhydrid:* Aeq. molekulare Mengen Carbinol und Anhydrid wurden bei verschiedenen Temperaturen im Oelbad erwärmt; statt des erwarteten Esters erhielt ich jedoch immer nur die beiden Ausgangskörper.

Nach Moitessier[1] erhielt ich in guter Ausbeute *Camphersäurechlorid* durch 8stündiges Erhitzen von 1 Mol. Camphersäure und 2 Mol. PCl_5 auf 100° als gelbliche Flüssigkeit.

2. Camphersäurechlorid reagierte mit Penyläthylcarbinol unter starker HCl Entwicklung. Der beim Erkalten erhaltene Kristallbrei erwies sich als Camphersäure.

3. Zu 16,0 g Pyridin und 20 g Phenyläthylcarbinol in absolutem Benzol liess ich 20 g Camphersäurechlorid zutropfen, erwärmte 1 Stunde lang am Rückflusskühler, destillierte das Benzol zum grössten Teil ab und goss in salzsäurehaltiges Wasser. Der ätherische Auszug wurde mit Sodalösung neutralisiert, getrocknet und nach Abdestillieren des Aethers der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Als Vorlauf ging eine styrolartigriechende, leichtbewegliche Flüssigkeit über, wahrscheinlich ein aus dem Carbinol entstandener Kohlenwasserstoff, der nicht näher untersucht wurde, während im Kolben eine Kristallmasse zurückblieb, die nach dem Umkristallisieren nach Kristallform und Schmelzpunkt als Camphersäureanhydrid sich erwies.

Versuche mit Teresantalsäure.

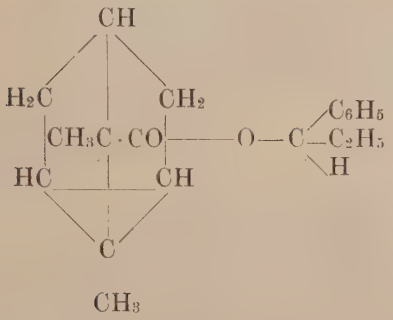
Teresantalsäurechlorid[2]. Nach mehrmaligem Destillieren der Teresantalsäure von Heine & Co. im Anschützkolben erhielt ich eine reine Säure vom Sd. pkt 148—151°/14 und vom F. P. 157°,

20 g (1 Mol.) wurde in 26 g Thionylchlorid (3 Mol.) eingetragen und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde das Säurechlorid unter vermindertem Druck destilliert. Sdpkt. 100—102°/11. Ausbeute 50 bis 60%. Der nicht in Reaktion getretene Teil der Säure konnte durch Reindestillation wieder gewonnen werden.

---

[1] A. 120, 152.
[2] Nach Dr. Thomi.

Phenylaethylteresantalester



Zu 5,3 g Pyridin und 7,0 g Phenyläthylcarbinol in absolutem Benzol liess ich 11,4 g Teresantalsäurechlorid zutropfen. Nach einstündigem Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Wasserbad nahm die Menge des abgeschiedenen Pyridinchlorhydrates nicht mehr zu. Nachdem der grösste Teil Benzol abdestilliert war, wurde in Wasser gegossen, mit Salzsäure überschüssiges Pyridin entfernt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit kleinen Portionen Sodalösung geschüttelt, bis diese, angesäuert, keine Teresantalsäureabscheidung mehr ergaben. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers wurde das Oel unter vermindertem Druck destilliert.

Bad	Dampf	Druck	Destillat
40—120°	50—112°	10	Verlauf: Benzol, Carbinol
120—200°	112—189°	10	½ ccm
200—230°	209—210°	10	Hauptfraktion, Ester

Kein Rückstand, Ausbeute 11 g = 78% der Theorie.

Der Phenyläthylteresantalsäureester ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, das bei der Redestillation bei 210°/10 siedet. Im Kältegemisch und bei wochenlangem Stehen im Freien bei Temperatur unter Null wird er nicht fest.

II. Amylaceton.

1. Inaktiver Amylalkohol und sein Bromid.

Technischer Amylalkohol wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck gereinigt. Siedepunkt 132°.

Bromid: Zu 17,6 g Amylalkohol lässt man unter Kühlung 27,1 g Phosphortribromid zutropfen. (2 Alkohol : 1 Bromid). Dann wurde ½ Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt, das erkaltete Reaktionsprodukt in Wasser gegossen in Aether aufgenommen und mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Nach dem Trocknen mit geglühtem Magnesiumsulfat wurde das Bromid unter gewöhnlichem Druck destilliert. Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 117 -120°.

Jodid. Ich versuchte auch das Amyljodid darzustellen nach der bekannten Methode mit Jod und Phosphor. Die Reaktion verläuft ganz glatt, nur erhalten das Jodid und alle damit dargestellten Körper eine rote bis braune Färbung von ausgeschiedenem Jod, die nur schwer zu entfernen ist. Siedepunkt des Jodids $147^0/_{750}$.

Inaktiver Amylacetessigsäureäthylester.

C_5H_{11}

$CH_3COCHCOOC_2H_5$

Zu der abgekühlten Lösung 2,3 g Natrium fügte ich 13 g Acetessigester und dann tropfenweise 20 g Amyljodid resp. 15.1 g Amylbromid. Nach einstündigem Erwärmen am Rückflusskühler wurde das Reaktionsprodukt samt dem ausgeschiedenen Na J, bezw. Na Br. in Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers wurde der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert.

Bad	Dampf	Druck	
40—100°	60—88°	11	Amyljodid
100—115°	92—94°	11	Acetessigester
115—130°	100—117°	10	Amylester, Hauptfraktion

Rückstand: wenig braunes Harz.

Bei der Redestillation ging der Ester als farbloses, geruchloses, dünnflüssiges Oel vom Siedepunkt $112^0/_{10}$ über. Trotz sorgfältigstem Arbeiten stieg die Ausbeute nie über 65 %, bei Anwendung von Amylbromid war sie geringer als beim Amyljodid.

Inaktives Amylaceton.

$$\begin{array}{l} C_5H_{11} \\ | \\ CH_3COCH_2 \end{array}$$

20 g Amylacetessigsäureäthylester wurden mit 40 ccm einer 12 % alkoholischen Kalilauge verseift. Nach kurzem Erwärmen schied sich viel K_2CO_3 ab. Der intensiv fruchtartig riechende Kolbeninhalt wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und das Oel destilliert. Als Vorlauf ging etwas Alkohol über und bei 68—78°/₁₀ die Hauptfraktion des Ketons in einer Ausbeute von 85 % der Theorie.

Bei der Redestillation erhielt ich das Amylaceton als farbloses, dünnflüssiges Oel vom Siedepunkt 70°/₁₀ mit sehr intensivem Geruch nach Amylacetat.

Aktiver Amylacetessigsäureäthylester.

$$\begin{array}{l} CH_3CHCH_2CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3COCHCOOC_2H_5 \end{array}$$

Aktives Amylbromid wurde nach der oben erwähnten Methode für den inaktiven Körper dargestellt. Siedepunkt und Ausbeute sind bei beiden Formen die gleichen.

Ester: Zu der abgekühlten Lösung von 2,3 g Natrium in 35 ccm absolutem Alkohol fügte ich 18 g (theoretisch 13 g) Acetessigester und dann tropfenweise 15 g aktives Amylbromid. Sofort trat eine starke Abscheidung von Na Br ein, die nach einstündigem Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Wasserbad vollständig war. Mittelst Fraktionieraufsatz und absteigendem Kühler wurde der grösste Teil des Alkohols abdestilliert, der Kolbeninhalt in Wasser gegossen und ausgeäthert. Da der Alkohol beim Abdestillieren beträchtliche Mengen des gebildeten Esters mit sich fortriss, wurde das Gemisch in das 20fache Volumen Wasser gegossen, wobei sich der Ester als dünne Oelschicht auf dem Wasser sammelte und durch Abtrennen im Scheidetrichter und Ausäthern gewinnen liess.

Bei der Redestillation der Fraktion 110—120°/₁₀ erhielt ich den aktiven Amylacetessigsaureäthylester als farbloses Oel mit schwachem acetessigesterähnlichem Geruch vom Siedepunkt 112°/₁₀. Die Lösung in Alkohol wird durch einen Tropfen Ferrichlorid in ca. einer Sekunde tief blauviolett gefärbt.

Analyse:

0,4152 g Substanz	1,0037 g CO_2	0,3753 g H_3O
Berechnet für $C_{11}H_{20}O_3$		Gefunden
C = 66,00 %		65,92 %
H = 10.00 %		10,11 %

Polarisation:

Ohne Lösungsmittel

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	$[\alpha]\,F - [\alpha]\,C$	$\lambda\,\alpha$
5 cm Rohr	α^{20}	5,05	6,50	7,72	10,33			
p = 100 %	$[\alpha]^{20}$	10,62	13,66	16,23	21,72	2,04	11,10	643,0
$d_4^{20} = 0{,}9513$	[M]	21,24	27,32	32,46	43,44			

10 % Benzollösung

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	$[\alpha]\,F - [\alpha]\,C$	$\lambda\,\alpha$
10 cm Rohr	α^{20}	0,92	1,25	1,48	2,10			
p = 10 %	$[\alpha]^{20}$	10,38	14,11	16,71	23,71	2,28	13,33	592,3
$d_4^{20} = 0{,}8859$	[M]	20,76	28,22	33,42	47,42			

Zur Kontrolle, ob eine Umlagerung stattfindet, wurde die Benzollösung mit 4 Tropfen Piperidin stehen gelassen und öfters beobachtet. Nach 96 Stunden war die Drehung noch dieselbe.

Aktives Amylaceton

$$CH_3CH \cdot CH_2CH_3$$
$$|$$
$$CH_2$$
$$|$$
$$CH_2COCH_3$$

20 g aktiver Amylacetessigsäureäthylester wurden mit 45 ccm einer 12 % methylalkoholischen Kalilauge verseift und nach der beim inaktiven Körper angegebenen Methode weiterbehandelt.

Ich erhielt dabei in 90 % Ausbeute das aktive Amylaceton als leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt $70^0/_{11}$, die durchdringend nach Amylacetat riecht. Gibt nur sehr langsam und in schlechter Ausbeute eine Bisulfitverbindung. Die Lösung in Alkohol wird durch Ferrichlorid zuerst gelb ge-

färbt, die Farbe geht langsam in schmutziges Hellbraun über mit violettem Reflex.

Analyse:

0,0882 g Substanz	0,2422 g CO_2	0,1002 g H_2O
Berechnet für $C_8H_{16}O$		Gefunden
C = 75,00 %		74,89 %
H = 12,50 %		12,71 %

Polarisation:

Ohne Lösungsmittel

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	[α] F — [α] C	λ α
5 cm Rohr	α^{20}	2,66	3,40	3,95	5,15			
p = 100 %	$[\alpha]^{20}$	6,41	8,20	9,52	12,42	1,93	6,01	664,2
d_4^{20} = 0,8295	[M]	8,20	10,49	12,18	15,89			

10 % Benzollösung

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	[α] F — [α] C	λ α
10 cm Rohr	α^{20}	0,47	0,64	0,74	1,09			
p = 10 %	$[\alpha]^{20}$	5,39	7,34	8,48	12,49	2,32	7,00	581,9
d_4^{20} = 0,8725	[M]	6,90	9,39	10,85	15,99			

10 % Alkohollösung

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	[α] F — [α] C	λ α
10 cm Rohr	α^{20}	0,50	0,65	0,77	1,09			
p = 10 %	$[\alpha]^{20}$	6,22	8,09	9,58	13,57	2,18	7,34	609,8
d_4^{20} = 0,8036	[M]	7,96	10,35	12,26	17,37			

Weder die Benzol- noch die Alkohollösung zeigt eine Umlagerung. Auch nach Piperidinzusatz und 8tägigem Stehen blieb die Drehung constant.

Kondensation von Amylaceton mit Aldehyden.

Allgemeine Vorschrift: Aequivalente Mengen Amylaceton und Aldehyd wurden in Alkohol gelöst, mit 25%iger Natronlauge bis zur Trübung versetzt und auf der Maschine 1 Stunde lang geschüttelt. Nach längerm, oft tagelangem Stehen schieden sich die Kondensationsprodukte ab, meist kompakte gelbe Kristallmassen, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Die Ausbeuten waren sehr gut.

Benzalamylaceton

$$C_6H_5CH = CHCOCH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCH_2CH_3$$

1. *inaktives:* Weisse kurze Nadeln vom F. P. 173°

2. *aktives:* Weisse silberglänzende verfilzte Nadeln vom F. P. 138°, leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Analyse:

0,1729 g Substanz	0,5274 g CO_2	0,1424 g H_2O
Berechnet für $C_{15}H_{20}O$		Gefunden
C = 83,33%		83,19%
H = 9,35%		9,21%

Polarisation:

10% Benzollösung

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	$[\alpha]\,F - [\alpha]\,C$	$\lambda\,\alpha$
10 cm Rohr	α^{20}	0,70	0,96	1,09	1,78			
p = 10 %	$[\alpha]^{20}$	7,85	10,77	12,23	19,97	2,54	8,11	547,9
$d_4^{20} = 0{,}8915$	[M]	16,96	23,26	26,41	43,13			

Anisalamylaceton

$$CH_3OC_6H_4CH = CHCOCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

1. *inaktives:* Weisse Schuppen vom F. P. 93°

2. *aktives:* Nur aus im Verhältnis 1:1 verdünntem Alkohol leicht umkristallisierbar. Bildet weisse grosse perlmutterglänzende Schuppen vom F. P. 55°, löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Analyse:

0,2186 g Substanz	0,6241 g CO_2	0,1755 g H_2O
Berechnet für $C_{16}H_{22}O$		Gefunden
C = 78,05 %		77,88 %
H = 8,92 %		8,98 %

Polarisation:

10 % Benzollösung

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	$[\alpha]\,F - [\alpha]\,C$	λ_a
10 cm Rohr	a^{20}	0,53	0,77	0,94	1,48			
p = 10 %	$[a]^{20}$	5,93	8,62	10,52	16,57	2,79	10,63	547,7
$d_4^{20} = 0{,}8934$	[M]	14,59	21,21	25,88	40,76			

Kondensation von Amylaceton mit Säureestern zu β Diketonen.

Acetylamylaceton

$$CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$$
$$\cdot$$
$$CH_2$$
$$|$$
$$CH_3CO—CH_2COCH_2$$

Als Grundlage diente mir die Vorschrift Claisens[1], die ich etwas abänderte: 2,3 g Natrium wurden unter Toluol gekörnt und nach Ueberführen in einen Erlenmeyerkolben mit 30 g Essigester übergossen, der zuvor in einem Kältegemisch auf —15° abgekühlt worden war. Aus einem Tropftrichter wurden dann 12,8 g Amylaceton zugetropft und das Reaktionsgemisch gut verschlossen und unter öfterm Umschütteln einige Stunden bei 0° und dann noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. (Der Ueberschuss von Essigester dient hier als Lösungsmittel; Aether als Lösungsmittel verringert die Ausbeute.) Der so erhaltene Brei von Natriumacetylaceton wird abgesaugt, in wenig Eiswasser gelöst und mit Essigsäure schwach angesäuert. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde mit einer noch warmen gesättigten Lösung von Kupferacetat[2] versetzt,

[1] Ann. 277. 169.
[2] D. R. P. 49542.

worauf sich das blauschwarze Kupfersalz des Diketons ausschied. Es lässt sich leicht zur weitern Reinigung aus verdünntem Alkohol umkristallisieren und bildet dann blassgrüne, kurze Nadeln.

Das Kupfersalz wurde durch Schütteln mit kalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das ölig ausfallende Diketon ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein dunkelgelb gefärbtes Oel, das durch mehrmalige Destillation hell strohgelb wurde. Das Acetylamylaceton bildet ein dickflüssiges Oel von eigentümlichem Geruch, das mit Ferrichlorid in Alkohollösung sofort eine blutrote Färbung hervorruft. Siedepunkt 103°/10. Es gelang mir nicht, den Körper farblos zu erhalten: als beste Reinigungsmethode bewährte sich das Kochen der wässerig-alkoholischen (1:1) Kupfersalzlösung mit Tierkohle.

Analyse:

0,2542 g Substanz	0,6563 g CO_2	0,2440 g H_2O
Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$		Gefunden
C = 70,62 %		70,42 %
H = 10,68 %		10,71 %

Polarisation:

Ohne Lösungsmittel

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	$[\alpha]\,F - [\alpha]\,C$	$\lambda\,\alpha$
5 cm Rohr	α^{20}	3,47	4,51	5,36	7,26			
p = 100 %	$[\alpha]^{20}$	7,54	9,80	11,65	15,78	2,09	8,24	630,0
$d_4^{20} = 0{,}9202$	[M]	12,81	16,66	19,80	26,73			

10 % Benzollösung

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	$[\alpha]\,F - [\alpha]\,C$	$\lambda\,\alpha$
10 cm Rohr	α^{20}	0,54	0,73	0,84	1,25			
p = 10 %	$[\alpha]^{20}$	6,12	8,28	9,52	14,17	2,32	8,05	579,7
$d_4^{20} = 0{,}8822$	[M]	10,40	14,08	16,22	24,09			

Nach 8tägigem Stehen der Benzollösung mit Piperidinzusatz keine Veränderung der Drehung.

Benzoylamylaceton.

$CH_3CHCH_2CH_3$

CH_2

$C_6H_5CO - CH_2COCH_2$

Benzoylaceton wurde von Claisen[1] aus Essigester, Acetophenon und Natriumäthylat in guter Ausbeute erhalten, aus Benzoesäureester, Aceton und Natriumäthylat erhielt er aber nur geringe Mengen des Diketons[1].

Ich versuchte die Kondensation des Amylacetons mit Benzoesäureester, wobei ich frisch dargestelltes Natriumäthylat, gekörntes Natrium und fein zerschnittenes Kalium anwandte. Die Ausbeuten an Diketon waren aber so gering, dass an seine Darstellung auf diesem Weg nicht zu denken war. Als weiteres Kondensationsmittel kam Natriumamid in Betracht, das auch später von Claisen[2] verwendet worden war. Das Präparat von Kahlbaum gab aber nicht bessere Resultate als etwa Kalium.

Da in der Literatur nirgends eine Angabe für die Darstellung von Natriumamid (ausser der Patentvorschrift) zu finden ist, arbeitete ich auf den Rat des Herrn Prof. Rupe folgende Methode aus:

Natriumamid. In einem Kupfertiegel von 8 cm Höhe, der in einem Heissluftbad hängt, werden 25 g Natrium geschmolzen und auf einer Temperatur von 260—280° gehalten. Der dicht schliessende Deckel trägt zwei eingelötete Kupferröhren; von 3 mm lichter Weite, deren eine bis auf den Boden des Tiegels reicht und auf eine Länge von 1,5 cm mit 1 mm weiten Löchern versehen ist; die andere Röhre endigt im Deckel und führt den entstandenen Wasserstoff direkt in den Abzug, eine Natronkalkröhre verhindert das Eindringen von Feuchtigkeit. Das Ammoniakgas entnimmt man am besten einer Bombe, denn nur so wird ein stundenlang konstanter Strom erzielt, so dass die Apparatur sich selbst überlassen werden kann. Als Blasenzähler dient eine durch Sicherheitsflasche mit der Bombe verbundene Waschflasche mit konzentrierter NH_3-Lösung. Durch einen langen, mit Natronkalk und Alkali gefüllten Turm wird das Gas getrocknet und durch das bis auf den Boden des Tiegels reichende Rohr in das flüssige Natrium eingeleitet. Von Wichtigkeit für eine gute Ausbeute ist die möglichst genaue Innehaltung der angegebenen Temperatur. Bei einem Tempo von einer Blase pro Sekunde wird das Ammoniak vollständig vom Natrium aufgenommen.

[1] Ber. 20, 1770.
[2] Ber. 20, 655. [2] Ber. 38, 695.

Nach 4—5 Stunden hat sich etwa $^3/_4$ des angewendeten Natriums in Natriumamid verwandelt. Die Reaktion wird hier unterbrochen, da das noch vorhandene leichtere geschmolzene Natrium das spezifisch schwerere Amid bis jetzt vollständig gegen Feuchtigkeit schützte. Da das Natriumamid beim Erkalten zu einem kristallinischen, steinharten Gefüge erstarrt und sich von der Tiegelwand kaum loslösen lässt, verfährt man folgendermassen. Bei einiger Uebung gelingt es, durch sorgfältiges Ausgiessen die beiden Schichten Natrium und Amid quantitativ zu trennen, wobei man am besten zwei vollkommen trockene und kalte Reibschalen benützt. Durch die rasche Abkühlung wird das Amid plötzlich fest und haftet nicht an der Wandung der Schale. Beide Gefässe werden in einem mit Natriumstückchen beschickten Exsiccator erkalten lassen: das zurückgewonnene Natrium kann zu einer nächsten Amiddarstellung verwendet werden.

Beim Arbeiten mit Natriumamid schütze man die Augen vor allem durch eine grosse Schutzbrille; Handschuhe leisten besonders beim Pulverisieren der harten Masse gute Dienste gegen verstäubende Partikel.

2 Mol. des so bereiteten Natriumamids wurden abgewogen, in einer trockenen Reibschale rasch pulverisiert, in einem Erlenmeyerkolben mit absolutem Aether übergossen und durch einen doppeltdurchbohrten Kork mit aufgesetztem Tropftrichter und Natronkalkrohr vor Feuchtigkeit geschützt. Der Kolben wurde in ein Kältegemisch gestellt und unter Umschütteln das abgekühlte Gemisch von 1 Mol. Amylaceton und 1 Mol. frisch destilliertem Benzoesäureester zutropfen lassen. Claisen verfuhr umgekehrt, indem er in die ätherische Lösung von Aceton und Ester das Amid portionsweise eintrug, doch lässt sich auf diese Weise der Verlauf der Reaktion viel zu wenig regulieren; auch läuft man Gefahr, dass sich das sehr hygroskopische Natriumamid an der Luft und beim Oeffnen des Kolbens zersetzt. Nur bei sorgfältigstem Feuchtigkeitsabschluss gelingt es, die Bildung von Benzoesäure auf ein Minimum zu beschränken. Auch hängt der Erfolg der Reaktion viel von der Güte des angewendeten Amids ab: da es sich auch im Vacuumexsiccator über Natrium teilweise in $NaOH + NH_3$ zersetzt, verwendete ich nur höchstens 4 Tage altes Produkt.

Sofort stellte sich starke Ammoniakentwicklung ein. Nachdem das Gemenge einige Stunden bei 0° und weitere 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde der entstandene Brei von Natriumbenzoylamylaceton mit Eiswasser versetzt und von der Aetherschicht abgetrennt. Da aber bei der Reaktion immer etwas Natriumbenzoat mit entsteht, wurde die alkalische Lösung nur bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Essig-

säure versetzt und das Diketon mit Kohlensäure ausgefällt. In der ätherischen Lösung befanden sich oft noch beträchtliche Mengen des Diketons; schon Claisen hatte beobachtet, dass die Natriumsalze der β Diketone in Aether zum Teil löslich seien. Durch Ausschütteln desselben mit verdünnter Lauge gelang es, das Diketon vollständig von der ätherischen Lösung zu trennen.

Das durch Kohlensäure gefällte Benzoylamylaceton wurde in Aether aufgenommen, die Lösung getrocknet und nach dem Abdestillieren des Aethers durch eine warm gesättigte Kupferacetatlösung in das Kupfersalz übergeführt, welches sich durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht reinigen lässt. Die blassgrünen, langen Nadeln wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen und getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Aethers zurückbleibende dunkelgelb gefärbte Oel wurde unter vermindertem Druck destilliert. Trotz mehrmaliger Destillation behielt der Körper seine gelbe Farbe bei; Claisen schreibt diesen Umstand der Einwirkung des Natriumamids zu. Schon beim Acetylamylaceton hatte ich jedoch bemerkt, dass dieses schwach gelb gefärbt ist, ob nun als Reaktionsmittel Natriumamid, gekörntes Natrium oder Natriumäthylat angewendet wurde. Da auch eine Reinigung durch Kochen mit Tierkohle in verdünnt alkoholischer Lösung und durch Wasserdampfdestillation erfolglos blieb, versuchte ich das Diketon im Hochvacuum zu destillieren.

Ich benützte dabei eine Gaede-Quecksilberluftpumpe, deren Gehäuse durch eine Wasserstrahlpumpe auf 10 mm evakuiert wurde. Der Destillierkolben in der Form eines Anschützkolbens stand durch einen Glasschliff in Verbindung mit einem mit geglühter Lindenkohle beschickten Gefäss zur Absorption nicht kondensierter Dämpfe. Durch Abkühlung desselben wurde auch ein besseres Vacuum erzeugt: diese geschah durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether. Zwei mit dem ganzen Apparat durch Glasschliffe in Verbindung stehende Kölbchen mit Phosphorpentoxyd sicherten die Absorption der letzten Spuren von Wasserdampf.

Bei guter Dichtung aller Schliffe erhielt ich in kurzer Zeit Drucke in der Nähe von 0 mm; das benützte Manometer von Ubbelode gestattet nur eine Schätzung des noch vorhandenen Druckes. Der Siedepunkt des Benzoylamylacetons wurde um etwa 70—80° nach unten verschoben und betrug 106—107°.

Nach zweimaliger Destillation im Hochvacuum erhielt ich ein schwach grüngelb gefärbtes Oel von angenehmem Geruch, das in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid sofort eine blutrote Färbung gibt. Der Siedepunkt des Benzoylamylacetons unter einem Druck von 10 mm liegt bei 180°.

Alle Versuche wurden zunächst mit dem inaktiven Körper durchgeführt, da auch bei Anwendung von sehr reaktionsfähigem Natriumamid die Ausbeute nicht über 60% der Theorie stieg. Inaktives und aktives Diketon unterscheiden sich nur durch ihr optisches Verhalten.

Analyse:

0,1984 g Substanz	0,5645 g CO_2	0,1550 g H_2O
Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2$		Gefunden
C = 77,64%		77,60%
H = 8,63%		8,74%

Polarisation:

Ohne Lösungsmittel

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	$[\alpha]\,F - [\alpha]\,C$	λ_a
5 cm Rohr	α^{20}	3,66	4,73	5,70	7,90			
p = 100%	$[\alpha]^{20}$	7,28	9,41	11,34	15,72	2,16	8,44	620
$d_4^{20} = 1{,}005$	[M]	16,89	21,83	26,37	36,47			

10% Benzollösung

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	$[\alpha]\,F - [\alpha]\,C$	λ_a
10 cm Rohr	α^{20}	0,45	0,61	0,72	1,06			
p = 10%	$[\alpha]^{20}$	5,06	6,87	8,11	11,94	2,35	6,87	580
$d_4^{20} = 0{,}8881$	[M]	11,75	15,94	18,81	27,69			

Nach 9tägigem Stehen im Piperidinzusatz war die Drehung noch die gleiche.

In 15% alkoholischer Kalilauge gelöst

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	$[\alpha]\,F - [\alpha]\,C$	λ_a
10 cm Rohr	α^{20}	0,62	0,86	1,02	1,45			
p = 10%	$[\alpha]^{20}$	6,44	8,93	10,59	15,05	2,34	8,61	587,7
$d_4^{20} = 0{,}9633$	[M]	14,93	20,71	24,57	34,92			

Zusammenstellung der Resultate.

1. Versuch einer asymmetrischen Synthese.
2. Menthylester von Derivaten der Acetessigsäure sind äusserst schwer verseifbar.
3. Phenyläthylcarbinol lässt sich nicht mit Camphersäure verestern.
4. Darstellung von Phenyläthylteresantalsäureester.
5. Darstellung von Amylacetessigsäureäthylester.
6. Der Amylacetessigester lässt sich leicht zum Amylaceton verseifen.
7. Amylaceton reagiert mit Aldehyden unter Bildung von Benzilidenverbindungen.
8. Amylaceton reagiert mit Säureestern unter Bildung von βDiketonen.
9. Darstellung von Benzoylamylaceton nur mit Hilfe von einwandfreiem Natriumamid möglich.
10. Methode zur Darstellung von Natriumamid für den Laboratoriumsgebrauch.

Neu dargestellte und beschriebene Körper.

1. Phenylstyryläther.
2. p. Kresolstyryläther.
3. Phenylcinnamyläther.
4. p. Kresolcinnamyläther.
5. Phenyl-phenylpropyläther.
6. p. Kresol-phenylpropyläther.
7. Phenylmethylmethanacetessigsäurementhylester.
8. Phenylmethylmethanacetessigsäureäthylester.
9. Phenylmethylmethanaceton.
10. Phenylmethylmethanteresantalsäureester.
11. Amylacetessigsäureäthylester,
12. Amylaceton,
13. Benzalamylaceton,
14. Anisalamylaceton,
15. Oxalamylaceton,
16. Acetylamylaceton,
17. Benzoylamylaceton,

} optisch inaktive und aktive Form.

Vita.

Ich, Samuel Wild von St. Gallen, wurde geboren am 19. Januar 1891 in Basel als Sohn des Reallehrers Samuel Wild und seiner Gattin Louise, geb. Merian.

Ich besuchte die Primar- und Sekundarschule in Arlesheim (Baselland) und trat dann in die Obere Realschule Basel ein, wo ich im Herbst 1909 die Maturitätsprüfung bestand. Seit meiner darauffolgenden Immatrikulation widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fichter und trat hierauf in die unter der Aufsicht von Herrn Prof. Dr. Rupe stehende organische Abteilung über. Unter dessen Leitung entstand vorliegende Arbeit, die ich, ungeachtet mehrmaliger längeren Einberufung zum Grenzschutzdienst, im April 1916 abschloss.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Prof. Dr. Bauer, Prof. Dr. Fichter, Prof. Dr. Fueter, Prof. Dr. Hagenbach, Prof. Dr. Joël, Prof. Dr. Kreis, Prof. Dr. Michels, Prof. Dr. VonderMühll, Dr. Obermiller, Prof. Dr. Rupe, Prof. Dr. Veillon, Prof. Dr. Zickendraht.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aus für die erhaltenen Förderungen und Anregungen.